

10/553993

JC12 Rec'd PCT/PTC 20 OCT 2005

DOCKET NO.: 279742US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Patrick LACROIX-DESMAZES, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP04/50591

INTERNATIONAL FILING DATE: April 22, 2004

FOR: IODINATED ORGANIC SUBSTANCES OF LOW MOLECULAR MASS AND PROCESS
FOR PREPARING THEM

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Belgium	2003/0255	22 April 2003
France	03 09561	01 August 2003

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP04/50591. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Richard L. Treanor
Attorney of Record
Registration No. 36,379

Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

EP04/50591

EP04/50591

ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES ADMINISTRATION DE LA POLITIQUE COMMERCIALE



RECD 22 JUL 2004
WIPO PCT

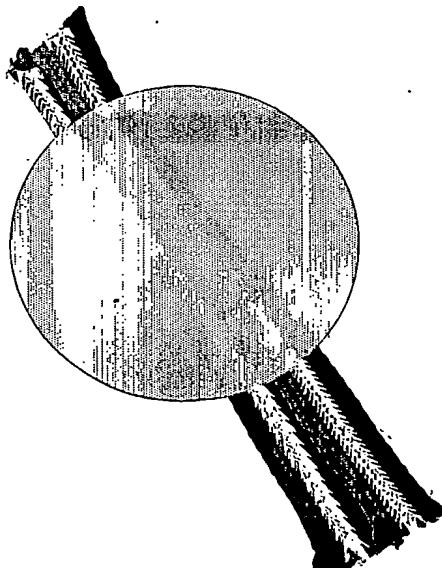
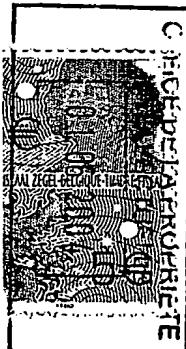
Il est certifié que les annexes à la présente sont la copie fidèle de documents accompagnant une demande de brevet d'invention tels que déposée en Belgique suivant les mentions figurant au procès-verbal de dépôt ci-joint.

Bruxelles, le -1.-6-2004

Pour le Conseiller de l'Office
de la Propriété industrielle

Le fonctionnaire délégué,

BAILLEUX G.
Conseiller adjoint



**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

SERVICE PUBLIC FEDERAL
ECONOMIE, PME,
CLASSES MOMEENNES & ENERGIE

PROCES-VERBAL DE DEPOT D'UNE
DEMANDE BREVET D'INVENTION

N° 2003/0255

Régulation et
Organisation des marchés

Office de la Propriété Intellectuelle

Aujourd'hui, le 22/04/2003 à Bruxelles, 18 heures 40 minutes

en dehors des heures d'ouverture de bureau de dépôt, l'OFFICE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE a reçu un envoi postal
contenant une demande en vue d'obtenir un brevet d'invention relatif à PROCEDE DE PREPARATION DE SUBSTANCES
ORGANIQUES IODEES ET SUBSTANCES ORGANIQUES IODEES.

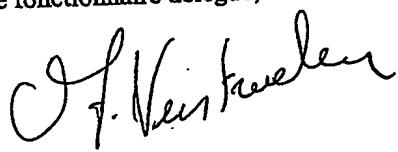
introduite par JACQUES Philippe

agissant pour : SOLVAY (Société Anonyme)
Rue du Prince Albert, 33
B-1050 BRUXELLES (BELGIQUE)

tant que mandataire agréé
 avocat
 établissement effectif du demandeur
 le demandeur

La demande, telle que déposée, contient les documents nécessaires pour obtenir une date de dépôt conformément à l'article 16, § 1er de la loi du 28 mars 1984.

Le fonctionnaire délégué,



F. VERSTRAELEN.

Bruxelles, le 22/04/2003

Procédé de préparation de substances organiques iodées
et substances organiques iodées

La présente invention concerne un procédé de préparation de substances organiques iodées, des substances organiques iodées, et un procédé de préparation d'un polymère faisant intervenir ces substances iodées.

Les procédés de synthèse de substances organiques iodées de l'art antérieur 5 sont des procédés compliqués. Ils nécessitent en outre la mise en œuvre de matières premières coûteuses. Les substances organiques iodées ainsi produites sont elles-mêmes très coûteuses.

Il est également connu que plusieurs substances organiques iodées de 10 faible masse moléculaire (inférieure à 1000) peuvent être utilisées comme agents amorceurs de polymérisation radicalaire contrôlée (polymérisations de type « ITP »). Toutefois, le « meilleur » choix en termes d'efficacité d'amorçage de la polymérisation et des propriétés des polymères ainsi produits dépend souvent de la nature même des monomères, d'où la nécessité d'avoir à sa disposition une panoplie assez large de substances organiques iodées si l'on souhaite polymériser 15 des monomères de nature chimique différente, tous dans des conditions optimales.

La présente invention a pour objet un procédé de préparation qui permet à la fois de bénéficier de tous les avantages des procédés de l'art antérieur et d'en éviter tous les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de préparation d'une ou 20 plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 1000 (substances (S)), mettant en œuvre
(A) au moins une substance génératrice de radicaux libres choisie parmi les peroxydes, les diazocomposés et les dialkyldiphénylalcanes,
25 (B) au moins une substance organique contenant au moins une double liaison éthylénique, capable d'additionner un radical libre sur sa au moins une double liaison éthylénique,
(C) de l'iode moléculaire,
qui comprend les étapes selon lesquelles
30 (1) on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A), au moins une fraction de (B) et au moins une fraction de (C), puis
(2) on fait réagir le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A), le solde éventuel de (B) et le solde éventuel de (C), jusqu'à un

moment auquel le contenu du réacteur est un mélange comprenant une ou plusieurs substances (S) (mélange (M)).

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de préparer une ou plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 5 750, de préférence inférieure à 500 et de manière particulièrement préférée inférieure à 250.

Le procédé selon l'invention permet avantageusement de préparer une ou plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire moyenne en nombre inférieure à 500, de préférence inférieure à 250.

10 A titre d'exemples de substances génératrices de radicaux libres, on peut citer les peroxydes organiques comme le peroxydicarbonate de diéthyle et l'azobisisobutyronitrile.

A titre de substances organiques contenant au moins une double liaison éthylénique et capable d'additionner un radical libre sur leur au moins une 15 double liaison éthylénique, on peut citer les substances vinyliques halogénées, les esters vinyliques comme l'acétate de vinyle, les esters acryliques comme l'acrylate de n-butyle et l'acrylate de [2-éthyl]hexyle, les esters méthacryliques comme le méthacrylate de méthyle et le méthacrylate de n-butyle, les nitriles et les amides acryliques ou méthacryliques, les monomères styréniques comme le 20 styrène, les monomères oléfiniques comme l'éthylène, le propylène et le butadiène.

A titre d'exemples de substances vinyliques halogénées, on peut citer le chlorure de vinyle, le chlorure de vinylidène, le trichloroéthylène, le chloroprène et le chlorotrifluoroéthylène, le fluorure de vinyle, le fluorure de vinylidène, le 25 trifluoroéthylène, le tétrafluoroéthylène, l'hexafluoropropylène et le chlorotrifluoroéthylène.

La température à laquelle on fait réagir le contenu du réacteur vaut avantageusement de -50°C à 300°C, de préférence de 0 à 150°C.

Avantageusement, la totalité de (A), de (B) et de (C) est introduite dans le 30 réacteur à l'étape (1).

Selon une première variante préférée du procédé selon l'invention (variante (1)), on fait réagir le contenu du réacteur jusqu'à ce que la quantité de (B) consommée par la réaction n'évolue plus.

Selon la variante (1), le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de 35 moles de (B) est avantageusement supérieur à 5%, de préférence supérieur à 50% et de manière particulièrement préférée supérieur ou égal à 100%.

Selon une seconde variante préférée du procédé selon l'invention (variante (2)), le procédé comprend une étape (3), postérieure à l'étape (2), selon laquelle on met fin à la réaction en cours, par exemple en refroidissant brusquement le contenu du réacteur.

5. Selon la variante (2), le moment auquel on met fin à la réaction en cours est avantageusement celui où la coloration du contenu du réacteur vire d'une coloration foncée à une coloration claire.

- 10 Le procédé selon l'invention comprend avantageusement en outre une étape, postérieure aux étapes (1), (2) et à l'éventuelle étape (3), selon laquelle on isole au moins une substance (S) du mélange (M) et des éventuelles autres substances (S) comprises dans le mélange (M).

- 15 La présente invention a également pour objet des substances organiques iodées pour la préparation desquelles le procédé dont objet est particulièrement bien adapté, et qui présentent tous les avantages des substances organiques iodées de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

- A cet effet, l'invention concerne un mélange comprenant au moins 2 substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant respectivement aux formules générales $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_n - I$ et $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_{n+1} - I$, où

- 20 - R représente (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'un métal alcalin, (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} , éventuellement substitué par un groupement phényle, carboxyle, hydroxyle, nitrile, amine ou amidine, (iv) un groupement cycloalkyle en C_3-C_8 , éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_8 ou un groupement nitrile, ou
25 (v) un groupement phényle, éventuellement substitué par un groupement alkyle en C_1-C_8 ;
- x représente un nombre entier valant 0 ou 1 ;
- G représente un groupement $-O-, -O-C(=O)-O-$ ou $-C(=O)-O-$; si G est un groupement $-C(=O)-O-$, alors son fragment $C(=O)$ est lié à R et son fragment O lié à un groupement CX_2 ;
30 - n représente un nombre entier valant de 1 à 8 ;
- les X représentent, indépendamment entre eux et de Y, (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, ou (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} ;
35 - Y représente (i) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, (ii) un groupement phényle, éventuellement substitué par un atome

- d'halogène autre qu'un atome d'iode ou par un groupement alkyle en C₁-C₈,
- (iii) un groupement -O-C(=O)-Z, (iv) un groupement nitrile,
 - (v) un groupement -C(=O)-O-Z, ou (vi) un groupement -C(=O)-NZ₂ ;
- Z représente (i) un atome d'hydrogène, ou (ii) un groupement hydrocarboné en C₁-C₂₀, saturé ou éthyléniquement insaturé ou aromatique ;
- 5 - R, G, x, CX₂-CXY et n sont identiques pour les 2 substances dont objet ;
- I est un atome d'iode.

L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale

10 R - G - (CX₂ - CXY)_n - I (I),

avec R, G, X, Y et I tels que définis précédemment et où n représente un nombre entier supérieur à 1.

Une première famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode.

15 Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode ou par un groupement alkyle en C₁-C₈.

Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (I)

20 est celle où Y représente un groupement -O-C(=O)-Z, Z tel que défini précédemment.

Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (I) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, -C(=O)-O-Z et -C(=O)-NZ₂, Z tel que défini précédemment.

25 L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale

R - O - C(=O) - O - (CX₂ - CXY) - I (II),

avec R, X, Y et I tels que définis précédemment.

Une première famille de substances préférées répondant à la formule (II)

30 est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode.

Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode ou par un groupement alkyle en C₁-C₈.

35 Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement -O-C(=O)-Z, Z tel que défini

précédemment.

Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (II) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, $-C(=O)-O-Z$ et $-C(=O)-NZ_2$, Z tel que défini précédemment.

5 L'invention concerne également une substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale
 $R - O - S(=O)_p - O - (CX_2 - CXY) - I$ (III),
avec R, X, Y et I tels que définis précédemment et p = 1 ou 2.

10 Une première famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode.

Une seconde famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode ou par un groupement alkyle en C_1-C_8 .

15 Une troisième famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement $-O-C(=O)-Z$, Z tel que défini précédemment.

20 Une quatrième famille de substances préférées répondant à la formule (III) est celle où Y représente un groupement choisi parmi les groupements nitrile, $-C(=O)-O-Z$ et $-C(=O)-NZ_2$, Z tel que défini précédemment.

25 La présente invention a enfin pour objet un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée mettant en œuvre les substances organiques iodées selon l'invention ou préparées par le procédé de synthèse selon l'invention, et qui présente tous les avantages des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée de l'art antérieur sans en présenter les inconvénients.

A cet effet, l'invention concerne un procédé de préparation d'un polymère par polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé, faisant intervenir à la polymérisation

- (A') le monomère éthyléniquement insaturé,
30 (B') un agent génératrice de radicaux libres choisi parmi les peroxydes, les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, le styrène et les substances styréniques, et le rayonnement ultraviolet,
(C') une ou plusieurs substances choisies parmi les substances (S) préparées par le procédé de préparation de substances organiques iodées tel que décrit
35 précédemment et les substances organiques iodées telles que décrites précédemment, et,

éventuellement en outre,

(D') un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

5 Le procédé de polymérisation selon l'invention comprend avantageusement les étapes selon lesquelles

- (1') on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A'), au moins une fraction de (B'), au moins une fraction de (C') et, le cas échéant, au moins une fraction de (D'),
- 10 (2') on met en réaction le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A'), le solde éventuel de (B'), le solde éventuel de (C') et, le cas échéant, le solde éventuel de (D'), jusqu'à un moment où le contenu du réacteur comprend le polymère.

De préférence, le procédé de polymérisation selon l'invention comprend 15 les étapes selon lesquelles

- (1'') on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A'), au moins une fraction de (B'), et, le cas échéant, au moins une fraction de (D'), ledit réacteur contenant une ou plusieurs substances (C') préalablement y préparées par le procédé de préparation de substances organiques iodées tel que décrit précédemment,
- 20 (2'') on met en réaction le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A'), le solde éventuel de (B'), le solde éventuel de (C') et, le cas échéant, le solde éventuel de (D'), jusqu'à un moment où le contenu du réacteur comprend le polymère.

25 Selon une première variante préférée du procédé de polymérisation selon l'invention, celui-ci ne fait pas intervenir à la polymérisation de complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

Selon une seconde variante préférée du procédé de polymérisation selon 30 l'invention, celui-ci fait intervenir à la polymérisation un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.

Le procédé de préparation de substances organiques iodées selon 35 l'invention présente de multiples avantages. Il est très aisément réalisable. Il met en œuvre des matières premières peu coûteuses. Les substances organiques iodées ainsi produites sont elles-mêmes peu coûteuses.

Il permet la synthèse *in situ*, dans un réacteur de polymérisation, préalablement à la conduite d'une polymérisation radicalaire contrôlée de type ITP (sans complexe métal-ligand) ou ATRP (Atom Transfer Radical Polymerisation, en la présence de complexes métal-ligand), d'agents amorceurs de ladite polymérisation. De tels agents amorceurs peuvent donc être synthétisés sans qu'il faille disposer de réacteurs de synthèse ad hoc ni de réservoirs de stockage pour les matières premières nécessaires à ces synthèses. Qui plus est, ces agents amorceurs peuvent être préparés à façon, de manière à être particulièrement bien adaptés à la polymérisation radicalaire contrôlée dans laquelle ils vont intervenir.

RE VENDICATIONS

- 1 - Procédé de préparation d'une ou plusieurs substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 1000 (substances (S)), mettant en oeuvre
- 5 (A) au moins une substance génératrice de radicaux libres choisie parmi les peroxydes, les diazocomposés et les dialkyldiphénylalcanes,
- (B) au moins une substance organique contenant au moins une double liaison éthylénique, capable d'additionner un radical libre sur sa au moins une double liaison éthylénique,
- 10 (C) de l'iode moléculaire,
qui comprend les étapes selon lesquelles
 (1) on introduit dans un réacteur au moins une fraction de (A), au moins une fraction de (B) et au moins une fraction de (C), puis
 (2) on fait réagir le contenu du réacteur, tout en y introduisant le solde éventuel de (A), le solde éventuel de (B) et le solde éventuel de (C), jusqu'à un moment auquel le contenu du réacteur est un mélange comprenant une ou plusieurs substances (S) (mélange (M)).
- 15 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on fait réagir le contenu du réacteur jusqu'à ce que la quantité de (B) consommée par la réaction n'évolue plus.
- 20 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que le nombre de moles de (C) rapporté au nombre de moles de (B) est supérieur à 5%.
- 25 4 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il comprend une étape (3), postérieure à l'étape (2), selon laquelle on met fin à la réaction en cours.
- 30 5 - Procédé selon la revendication 2 ou 4, caractérisé en ce qu'il comprend une étape, postérieure aux étapes (1), (2) et éventuellement (3), selon laquelle on isole au moins une substance (S) du mélange (M) et des éventuelles autres substances (S) comprises dans le mélange (M).
- 35 6 - Mélange comprenant au moins 2 substances organiques iodées ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant respectivement aux formules générales $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_n - I$ et $R - G_x - CX_2 - CXY \rightarrow_{n+1} - I$, où
- R représente (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'un métal alcalin, (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C_1-C_{20} , éventuellement substitué par un groupement phényle, carboxyle, hydroxyle, nitrile, amine ou

amidine, (iv) un groupement cycloalkyle en C₃-C₈, éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₈ ou un groupement nitrile, ou (v) un groupement phényle, éventuellement substitué par un groupement alkyle en C₁-C₈;

- 5 - x représente un nombre entier valant 0 ou 1 ;
- G représente un groupement – O –, – O – C(=O) – O – ou – C(=O) – O – ; si G est un groupement – C(=O) – O –, alors son fragment C(=O) est lié à R et son fragment O lié à un groupement CX₂ ;
- n représente un nombre entier valant de 1 à 8 ;
- 10 - les X représentent, indépendamment entre eux et de Y, (i) un atome d'hydrogène, (ii) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, ou (iii) un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, en C₁-C₂₀ ;
- Y représente (i) un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode, (ii) un groupement phényle, éventuellement substitué par un atome d'halogène autre qu'un atome d'iode ou par un groupement alkyle en C₁-C₈, (iii) un groupement –O–C(=O) – Z, (iv) un groupement nitrile, (v) un groupement –C(=O)–O–Z, ou (vi) un groupement –C(=O)–NZ₂ ;
- Z représente (i) un atome d'hydrogène, ou (ii) un groupement hydrocarboné en C₁-C₂₀, saturé ou éthyléniquement insaturé ou aromatique ;
- 20 - R, G, x, CX₂-CXY et n sont identiques pour les 2 substances dont objet ;
- I est un atome d'iode.

7 – Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale R – G –(CX₂ – CXY)_n– I, avec R, G, X, Y et I tels que définis précédemment et où n représente un nombre entier supérieur à 1.

8 – Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale R – O – C(=O) – O –(CX₂ – CXY)– I, avec R, X, Y et I tels que définis précédemment.

30 9 – Substance organique iodée ayant une masse moléculaire inférieure à 1000, répondant à la formule générale R – O – S(=O)_p – O –(CX₂ – CXY)– I, avec R, X, Y et I tels que définis précédemment et p = 1 ou 2.

35 10 – Procédé de préparation d'un polymère par polymérisation radicalaire d'un monomère éthyléniquement insaturé, faisant intervenir à la polymérisation le monomère éthyléniquement insaturé,

- (A') le monomère éthyléniquement insaturé,
- (B') un agent générateur de radicaux libres choisi parmi les peroxydes, les diazocomposés, les dialkyldiphénylalcanes, le styrène et les substances styréniques, et le rayonnement ultraviolet,
- 5 (C') une ou plusieurs substances choisies parmi les substances (S) préparées par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5 et les substances selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, et, éventuellement en outre,
- (D') un complexe d'un métal choisi parmi les métaux de transition, les lanthanides, les actinides et les métaux de la famille IIIa, et d'un ligand de ce métal.